## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-036403

(43) Date of publication of application: 10.02.1998

(51)Int.Cl.

C08B 37/00 A61K 7/00 A61K 7/075 A61K 7/08 A61K 7/48

(21)Application number: 08-209149

149

(71)Applicant: TAIYO KAGAKU CO LTD

(22)Date of filing:

19.07.1996

(72)Inventor: NAKAMURA TAKESHI

**OI KAZUNORI** 

### (54) RAW MATERIAL FOR COSMETICS, AND COSMETICS

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a raw material for cosmetics having an affinity for the hair and skin and a smoothness and capable of realizing comfortableness during and after the use, by partially replacing OH groups of a galactomannan molecule with a cationic compound.

SOLUTION: In a product of decomposition (preferably enzymatic decomposition for obtaining a uniform mol.wt., wherein  $\beta$ -mannanase derived from microorganisms of the genus Aspergillus or the like is preferred, though the kind and origin of the enzyme are not particularly limited) of a galactomannan (preferably one derived from a vegetable such as locust bean gum and having a mol.wt. of 200,000 to 300,000), OH groups in the galactomannan molecule are partially replaced with a cationic compound (preferably a glycidyltrialkylammonium salt) to obtain a raw material for cosmetics. The decomposition of the galactomannan is preferably limited so that at least 80% of the decomposition product has a mol.wt. of 4,500 to 35,000. The viscosity of 10% aq. soln. of the decomposition product of galactomannan is preferably 5 to 20cPs as determined at 30rpm at 25°C.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

### **CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls in a galactomannan molecule with the cation compound in the galactomannan decomposition product.

[Claim 2] The cosmetics raw material according to claim 1 characterized by being 5-20cps when the viscosity of 10% water solution of a galactomannan decomposition product measures by 25 degrees C and 30rpm using a Brookfield viscometer.

[Claim 3] The molecular weight of a galactomannan decomposition product is 4500-35000. Cosmetics raw material according to claim 1 or 2 characterized by carrying out limited decomposition so that it may be distributed over less than 80% or more.

[Claim 4] a claim -- the cosmetics which contain the cosmetics raw material of a publication one to 3 either.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

### **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the cosmetics containing the cosmetics raw material and this which permuted some hydroxyls of the galactomannan decomposition product of specific molecular weight with the cation compound (it abbreviates to cation-ization below). According to this invention, the compatibility over hair or the skin is good and can offer the cation-ized galactomannan decomposition product which gives a smooth and good feeling of use, and a feeling of after use.

[0002]

[Description of the Prior Art] Use of a natural product and its derivative is conventionally generalized as a cosmetics raw material, and the cation ghost of a cellulose, starch, and natural polysaccharide called guar gum is used for hair cosmetics, the shampoo, the rinse, the cream, etc. For example, use in cosmetics and the shampoo of cation-ized hydroxyalkyl galactomannan is reported to cation-ized hydroxyalkyl starch and JP,7-17825,A at JP,47-20635,A at a cation-ized cellulose and JP,60-42763,A. Moreover, chlorination [2hydroxy-3-(trimethylammonio) propyl] guar gum, chlorination [2-hydroxy-3-(trimethylammonio) propyl] hydroxyethyl cellulose (it abbreviates to cation-ized guar gum and a cation-ized cellulose below), etc. are already used for a shampoo or hair cosmetics in the natural polysaccharide cation ghost. However, when these were used as a conditioning shampoo or hair cosmetics, the feeling of a result was not enough satisfactory. For example, although things, such as admiration and a feeling of software, were given gently, cation-ized guar gum was in the situation that the conditioning effectiveness is not expectable, when reducing the addition, in order to attach with an unpleasant pan head, to produce admiration and to control this. Moreover, the cation-ized cellulose was what produces a feeling of PASATSUKI, and a feeling of a squeak in process of desiccation as a feeling of a result, and has a problem in respect of the feel of desirable hair. Furthermore, these cation-ized polysaccharide had high viscosity, when it was made into a water solution, and it was not able to obtain sufficient simple nature. [0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention offers the cosmetics which used the decomposition galactomannan and this which were cation-ized as a cosmetics raw material which was excellent in a feeling of use.

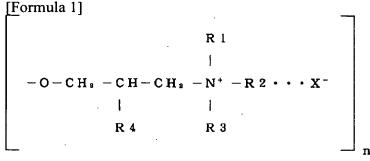
[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned technical problem, this invention persons had a good feeling of a result, found out that the above-mentioned technical problem was solvable by using the cation-ized decomposition galactomannan to which the viscosity of a water solution decomposed galactomannan into as an easy low cosmetics basis of handling, and made cation-ized compounds, such as a glycidyl trialkylammonium salt or the chlorination hydroxypropyl trimethyl ammonium ether, react further, and resulted in this invention. That is, this invention relates to the cosmetics which used the cosmetics raw material and this which permuted some hydroxyls in the molecule with the cation compound in the galactomannan decomposition product. [0005]

[Embodiment of the Invention] although especially the origin of the galactomannan of the galactomannan decomposition product of this invention is not limited, the thing of vegetation and the microorganism origin raises -- having -- desirable -- locust bean gum and a tare -- the thing of the vegetable origins, such as gum and guar gum, is used. In addition, as for the molecular weight of these galactomannan, it is known for locust bean gum by about 310000 guar gum that it is 200000-300000 (Kodansha "bottom of comprehensive polysaccharide science " December 1, Showa 49 issue).

[0006] This galactomannan can be decomposed by the approach of arbitration. For example, directly, in order to raise the physical decomposition approach using the chemical decomposing method using the biochemistry-part solution method and acid using a polysaccharide dialytic ferment, a bacillus, and true fungi, alkali, etc. or high-speed churning, and a shearing machine etc. and to arrange molecular weight with the suitable range if needed, it is refined by the suitable approach. As the purification approach, use of an ultrafiltration, a reverse osmotic membrane, chromatography, etc. is raised. It is the approach which does not need the process with which the decomposing method by the enzyme arranges the molecular weight after decomposition since molecular weight gathers compared with the chemical decomposing method or the physical decomposing method, but is especially recommended in these decomposing methods. Although the class of this enzyme and especially the origin are not limited, beta-mannanase originating in Aspergillus sp., a rhizopus bacillus, etc. is desirable. When this is cation-ized and it blends with cosmetics for hair, such as a shampoo and a rinse, if a galactomannan enzyme decomposition product has the too large molecular weight after decomposition, it will be attached with an unpleasant pan head, will produce admiration, and although molecular weight can be changed by changing the reaction time of an enzyme, if molecular weight is too small, it cannot expect the conditioning effectiveness. Therefore, the molecular weight of the galactomannan enzyme decomposition product concerning this invention is usually 4500-35000. The whole is 8000-24000 preferably 50% or more in between. The whole thing distributed 80% or more of still more preferably is desirable 50% or more. This molecular weight can be measured with the high performance chromatography equipped with the column of a gel filtration mold. For example, if it asks for molecular weight and the relation of outflow time amount by using a polysaccharide with commercial clear molecular weight as the standard substance and a galactomannan decomposition product is analyzed on these conditions, the molecular weight can be measured easily.

[0007] Moreover, when it measures by 30rpm in 25 degrees C using a Brookfield viscometer, as for the viscosity of 10% water solution which dissolved this polysaccharide containing this molecular weight, what is 5-20cps is desirable. The galactomannan decomposition product disassembled by such approach can be cation-ized according to a well-known approach. For example, the pyrogenetic reaction of the cation-ized compound can be added and carried out to a decomposition galactomannan dry matter or the water or alcoholic dissolution, and suspension under alkali catalyst existence, and it can carry out by neutralizing after reaction termination. By carrying out a substitution reaction to the cation-ized compound of this invention with the hydroxyl of a galactomannan decomposition product Although the compound which can make a product a positivity electrically is pointed out and especially the class is not limited Preferably A glycidyl trialkylammonium salt and a 3-halo 2-hydroxypropyl trialkylammonium salt, For example, glycidyl trimethylammonium chloride, glycidyl triethyl ammonium chloride, Glycidyl TORIPURO pill ammonium chloride, glycidyl ethyl dimethylannmonium chloride, Glycidyl diethyl methylammonium chloride and the bromide corresponding to these, An iodide and 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride, 3chloro-2-hydroxypropyl triethyl ammonium chloride, 3-chloro-2-hydroxypropyl triethyl ammonium chloride, 3-chloro-2-hydroxypropyl TORIPURO pill ammonium chloride, The 4th class ammonium compounds, such as a halogenide of a compound with an imidazoline ring besides 3-chloro-2-hydroxy propylethyl dimethylannmonium chloride and the bromide corresponding to these, and an iodide, are raised. It is [0008] when a part of structure of the cation-ized decomposition galactomannan which introduced these cation-ized compounds is illustrated.



[0009] [Formula 2]

[0010] Although it becomes (a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-3 or benzyl, and R4 are a hydrogen atom or hydroxyl as for R1, R2, and R3 in a formula, and X- is an anion), it does not limit to this. When the content of the nitrogen introduced by the cation-ized reaction blends this with cosmetics at less than 0.2 % of the weight, the compatibility to the skin or hair becomes low, and effectiveness is not demonstrated. Moreover, it attaches "Exceed 5 % of the weight and fly", admiration arises, and displeasure is given. The range where nitrogen content is desirable is 0.5 - 3.0 % of the weight to a galactomannan decomposition product. This nitrogen content can carry out a quantum by measuring methods, such as a Kjeldahl method and a semimicro-Kjeldahl method. After a cation-ized reaction, although it neutralizes succeedingly, the class of anion of a formula 1 or a formula 2 changes with the acid used at this time. Although especially this acid is not limited, in order to usually use a hydrochloric acid, although cation-ized decomposition galactomannan serves as a chloride, use of organic acids, such as an acetic acid besides inorganic acids, such as a sulfuric acid, a nitric acid, and a phosphoric acid, and a citric acid, is also possible, and the anion of a formula 1 or a formula 2 turns into sulfate ion, nitrate ion, phosphoric-acid ion, aceticacid ion, citric-acid ion, etc. in that case. Although especially the operation of this cation-ized decomposition galactomannan is not limited, it is blended with the well-known hair cosmetics of a formula, skin cosmetics, etc., and is preferably used for a shampoo, a rinse, cleansing cream, cleansing cream gel, etc. Especially other components in the cosmetics using the cosmetics basis of this invention are not limited. For example, bases, such as oily objects, such as the usual support for cosmetics, a diluent or a surfactant, inside and long-chain-fatty-acid ester, and a hydrocarbon, protein, and the hydrolyzate, lanolin, a lipid, perfume, an ultraviolet ray absorbent, a moisturizer, a high DOROTO rope, preservatives, an anti-oxidant, etc. can be used. Moreover, vitamins and other nutritional or effective components in physic may be added. [0011] Although the loadings of the cosmetics basis of this invention differ according to an application etc., they are usually suitably used in 0.1 - 10% of the weight of the range. At less than 0.1 % of the weight, if effectiveness is not fully demonstrated but exceeds 10 % of the weight, it may become the feel which is not desirable. The cation-ized decomposition galactomannan blended with cosmetics can be analyzed by the following approach. Water is made to distribute applicable cosmetics, fractionation is carried out by organic solvents, such as diethylether, an oily component is removed, a water layer is given to the chromatography of a gel filtration mold, and the fraction of molecular weight 5000-50000 is obtained. Water is added to the residue after concentration under reduced pressure, this is diluted suitably, and when adding methylene-blue powder and chloroform and permeating, coloring matter can check existence of cation-ized decomposition galactomannan by shifting to a chloroform layer. Next, although an example is given and this invention is explained in more detail, this invention is not limited to these. [0012]

# [Example]

The citric acid was added to the example 1 water 900 section, and pH was adjusted to 3.0. Addition mixing of the GARAKUTO mannanase 0.2 section of the Aspergillus origin and the guar gum powder 100 section was carried out, and the enzyme was made to act on this at 40-45 degrees C for 24 hours. After the reaction, it heated for 15 minutes and deactivation of the 90 degrees C of the enzymes was carried out. When [ which carried out filtration separation and carried out vacuum concentration of the transparent solution which removed insoluble matter and was obtained ] after (20% of solid content) spray drying was carried out, the white powder 65 section of a guar gum enzyme decomposition product was obtained. The water-soluble dietary fiber content according to an enzyme weight method was 90%. Moreover, it was 16cps as a result of measuring the viscosity of 10% water solution of guar gum enzyme decomposition products on condition that 25 degrees C and 30rpm using a Brookfield viscometer. Furthermore, when water was used as the moving bed, and G3000PWX (TOSOH) was used for the column and measured with high performance chromatography, the molecular weight of a guar gum enzyme decomposition product is 8800-22000. 82%

was included by the range. The outflow time amount-molecular weight curve was created at this time, using amylose Ex-1 (molecular weight 2900 and Seikagaku, Inc.), amylose Ex-3 (molecular weight 16000 \*\*), and a dextran T40 (molecular weight 40000 Pharmacia Corp.) as a criterion of molecular weight, and it asked for the molecular weight range from the outflow time amount of a guar gum enzyme decomposition product. In addition, it is known that the molecular weight of the guar gum before decomposition is average molecular weight 200000-300000 (Kodansha "bottom of comprehensive polysaccharide science " December 1, Showa 49 issue).

[0013] The guar gum enzyme decomposition product 70 section obtained in the example 1 was added gradually, putting in and agitating the methanol 150 section containing 25% of water in the 500ml 4 Thu openings flask equipped with example 2 churning equipment. Furthermore, 3g of sodium hydroxides was added, it warmed to 50 degrees C, the glycidyl trimethylammonium chloride 30 section dissolved in the water of the 30 sections was added here gradually, and it was made to react at 50 more degrees C for 6 hours. The hydrochloric acid neutralized after [ a reaction ] 10%, after [ filtration ] reduced pressure drying was carried out, the solvent was removed, and the cation-ized decomposition guar gum 105 section which is this invention article was obtained. Nitrogen content was 2.2% when the nitrogen content of this cation-ized guar gum was measured with the semimicro-Kjeldahl method.

According to example 3 examples 1 and 2, the cation-ized decomposition guar gum from which molecular weight and nitrogen content differ was compounded by changing the number of addition mols of the enzyme resolving time of guar gum, and a cation-ized compound. The result is shown in Table 1. In addition, molecular weight performed high-performance-chromatography analysis according to the example 1, and showed it in the range of molecular weight in which 80% or more of a component is contained focusing on the component which becomes main.

[0014]

[Table 1]

資料Na		分	子	量	窒素量(w/w%)
1	44,	800	~	70, 400	1. 7
2	8,	800	~	21.600	0. 3
3	8.	8 0 0	~	21.600	0. 7
4	8,	800	~	21.600	2. 2
5	8,	800	~	21,600	4. 3
6	4.	8 0 0	~	17,600	2. 0
7		2 0 0	~	6.400	1. 8

[0015] The shampoo of the blending ratio of coal of Table 2 was prepared using the cation-ized decomposition guar gum obtained in the example 4 example 3 and a commercial cation-ized cellulose (1.8% of nitrogen volume, Rhone Poulenc S.A. make), and cation-ized guar gum (1.5% of nitrogen volume, Rhone Poulenc S.A. make).

[0016]

[Table 2]

	Α	В	С	D
ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	1 0	1 0	10	1 0
ラウリン酸トリエタノールアミン	5	5	5	5
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	2	2	2	2
実施例3で得られたカチオン化分解グアーガム	1	0	0	0
カチオン化セルロース	0	1	0	0
カチオン化グアーガム	0	0	1	0
エデト酸ジナトリウム	0.1	0.1	0.1	0. 1
香料, 着色料	(少量)	(少量)	(少量)	(少量)
粉製水	全100	全100	全100	全100

[0017] In addition, about Sample A, seven sorts of shampoos of A-1 to A-7 (a figure corresponds to data No. of Table 1) were prepared using seven sorts of cation-ized decomposition guar gum obtained in the example 3.

I had ten women use ten sorts of shampoos obtained in the example 5 example 4, and it evaluated in five steps which made fitness five points and made the defect one point in foaming in use, smoothness, and the ease of rinsing about each item of the merit as the smoothness after use, a lack [ stickiness ], and a comb, and luster. The value which totaled and averaged this result is shown in Table 3.

[0018]

[Table 3]

	A - 1	A – 2	A - 3	A – 4	A – 5	A-6	A - 7	В	С	D
使用中								·		
泡立ち	3. 9	3. 8	4.8	4. 9	3. 7	4. 6	1.8	4. 1	4. 2	1. 2
滑らかさ	2. 7	2. 8	4. 7	4.8	4. 4	4. 5	1. 9	2. 8	3. 0	1.4
すすぎやすさ	1. 9	4. 2	4.8	4. 7	2. 8	4. 9	4. 0	1. 5	2. 3	2. 8
使用後										
滑らかさ	3.8	1. 8	3. 6	4. 5	3. 9	2.8	2. 9	1. 6	3. 5	1. 2
べとつきのなさ	1. 8	3. 5	3. 7	4. 4	3. 8	3. 6	3. 2	4. 3	2. 2	3.4
くし通りのよさ	3. 4	2. 8	4. 7	4. 9	3. 6	4. 7	1. 5	2. 0	4. 2	1.6
つや	1. 9	1. 6	3. 6	4. 9	3. 4	3. 5	1. 4	1. 4	1. 7	1. 1
総合評価	Δ	0	0	0	0	0	×	Δ	Δ	×

◎:極めて良好 ○:良好 △:やや不良 ×:不良

[0019] The cation-ized decomposition guar gum which is this invention article gives a good feeling of use, and a feeling of a result of it being desirable is also clearer than the 3rd table compared with conventional cation-ized polysaccharide.

The cream rinse of the following blending ratio of coal was prepared using the cation-ized decomposition guar gum obtained in the example 6 example 3 and a commercial cation-ized cellulose (1.8% of nitrogen volume, Rhone Poulenc S.A. make), and cation-ized guar gum (1.5% of nitrogen volume, Rhone Poulenc S.A. make).

[0020]

[Table 4]

	A	В	С	D
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	3. 0	3. 0	3. 0	3. 0
塩化ジステアリルジメチルアンモニウム	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0
ベヘニルアルコール	2. 5	2. 5	2. 5	2. 5
2ーオクチルドデカノール	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0
ポリオキシエチレン(2) オレイルエーテル	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0
シリコンオイル	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
実施例3で得られたカチオン化分解グアーガム*	2. 0	0	0	0
カチオン化セルロース *	0	2. 0	0	0
カチオン化グアーガム *	0	0	2. 0	0
1, 3-ブチレングリコール	3. 0	3. 0	3. 0	3. 0
香料、着色料	(少量)	(少量)	(少量)	(少量)
精 製 水	全100	全100	全100	全100
	I	1	i	ı

#### \*10%溶液

[0021] In addition, about Sample A, seven sorts of cream rinses of A-1 to A-7 (a figure corresponds to data No. of Table 1) were prepared using seven sorts of cation-ized decomposition guar gum obtained in the example 3.

I had ten women use ten sorts of rinses obtained in the example 7 example 6, and it evaluated in five steps which made fitness five points and made the defect one point about each item of luster in the merit as the smoothness after use, a lack [ stickiness ], and a comb, and the ease of being collected. The value which totaled and averaged this result is shown in Table 5.
[0022]

### [Table 5]

	A-1	A – 2	A – 3	A – 4	A-5	A – 6	A-7	В	С	D
滑らかさ	3. 5	4. 2	4. 9	4. 8	4. 9	3. 6	2. 4	2. 4	4. 0	1. 0
べとつきのなさ	2. 1	3. 7	4. 7	4. 7	2. 8	4. 7	3. 6	3. 8	2. 3	3. 3
くし通りのよさ	3. 0	3. 0	3.8	4. 7	3. 8	4. 1	3. 4	2. 7	4. 1	1. 5
まとまりやすさ	3. 2	3. 0	4. 2	4. 3	3. 7	4. 0	1. 6	3. 3	3. 5	1. 3
つや	3. 5	3. 4	4. 8	5. 0	3. 6	4. 1	1. 9	4. 2	3. 6	2. 0
総合評価	Δ	0	0	0	0	0	Δ	0	0	×

◎:極めて良好 ○:良好 △:やや不良 ×:不良

[0023] As for the cation-ized decomposition guar gum which is this invention article, it is clearer than the 5th table to give a good feeling of a result. A conventional cation-ized cellulose and cation-ized guar gum are inferior in respect of smoothness and stickiness, respectively, therefore it is thought that evaluation by synthesis has fallen.

The citric acid was added to the example 8 water 900 section, and pH was adjusted to 3.0. Addition mixing of the GARAKUTO mannanase 0.2 section of the Aspergillus origin and the locust-bean-gum powder 100 section was carried out, and the enzyme was made to act on this at 40-45 degrees C for 36 hours. After the reaction, it heated for 15 minutes and deactivation of the 90 degrees C of the enzymes was carried out. When [ which carried out filtration separation and carried out vacuum concentration of the transparent solution which removed insoluble matter and was obtained ] after (20% of solid content) spray drying was carried out, the white powder 60 section was obtained. the place which examined this locust-bean-gum enzyme decomposition product according to the example 1 -- a water-soluble dietary fiber content -- the 80% inclusion range of the viscosity of 18cps of 95% and 10% water solution, and molecular weight -- 9600-22400 it was . In addition, it is known that the molecular weight of the locust bean gum in front of zymolysis is about 310000 (Kodansha "bottom of comprehensive polysaccharide science " December 1, Showa 49 issue).

[0024] The locust-bean-gum decomposition product 70 section obtained in the example 8 was added gradually, putting in and agitating the methanol 150 section containing 25% of water in the 500ml 4 Thu openings flask equipped with example 9 churning equipment. Furthermore, 3g of sodium hydroxides was added, it warmed to 50 degrees C, the glycidyl trimethylammonium chloride 30 section dissolved in the water of the 30 sections was added here gradually, and it was made to react at 50 more degrees C for 10 hours. The hydrochloric acid neutralized after [ a reaction ] 10%, after [ filtration ] reduced pressure drying was carried out, the solvent was removed, and the cation-ized decomposition locust-bean-gum 102 section was obtained. The nitrogen content of this cation-ized locust bean gum was 2.0%.

[0025] The cleansing cream of the following blending ratio of coal was prepared using the cation-ized decomposition locust bean gum obtained in the example 10 example 9 and a commercial cation-ized cellulose (1.8% of nitrogen volume, Rhone Poulenc S.A. make), and cation-ized guar gum (1.5% of nitrogen volume, Rhone Poulenc S.A. make).

[0026]

[Table 6]

	Α	В	С	D
サラシミツロウ	3	3	3	3
流動パラフィン	5 0	5 0	50	5 0
ワセリン	15	15	15	15
ソルビタンセスキオレート	4	4	4	4
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート	1	1	1	1
実施例 9 で得られた	1	0	0	0
カチオン化分解ローカストピーンガム				
カチオン化セルロース	0	1	0	0
カチオン化グアーガム	0	0	1	0
香料. 着色料	(少量)	(少量)	(少量)	(少量)
精製水	全100	全100	全100	全100

[0027] I had seven women use four sorts of cleansing creams obtained in the example 11 example 10, and it evaluated in five steps which made fitness five points and made the defect one point about each item of a lack [stickiness] and the feeling of grace after use in the ease of washing out. The value which totaled and averaged this result is shown in Table 7.

[0028]

[Table 7]

	A	В	С	D
洗い落としやすさ べとつきのなさ 滑らかさ 使用後の潤い感	4. 5 4. 4 4. 9 4. 6	3. 2 2. 8 2. 7 3. 1	1. 8 1. 5 4. 8 4. 1	3. 6 4. 0 1. 1 1. 1
総合評価	0	Δ	0	×

◎:極めて良好 ○:良好 △:やや不良 ×:不良

[0029] It is clearer than the 7th table that cation-ized decomposition locust bean gum gives a desirable feel to the skin.

[0030] It will be as follows if the aspect and the purpose product of operation of this invention are raised.

- (1) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls in it with the cation compound in the galactomannan decomposition product.
- (2) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of a guar gum decomposition product with the cation compound.
- (3) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of a locust-bean-gum decomposition product with the cation compound.
- (4) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of a galactomannan enzyme decomposition

product with the cation compound.

- [0031] (5) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of a guar gum enzyme decomposition product with the cation compound.
- (6) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of a locust-bean-gum enzyme decomposition product with the cation compound.
- (7) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of a galactomannan decomposition product with the 4th class ammonium compound.
- (8) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of a guar gum decomposition product with the 4th class ammonium compound.
- (9) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of a locust-bean-gum decomposition product with the 4th class ammonium compound.
- [0032] (10) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of a galactomannan enzyme decomposition product with the 4th class ammonium compound.
- (11) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of a guar gum enzyme decomposition product with the 4th class ammonium compound.
- (12) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of a locust-bean-gum enzyme decomposition product with the 4th class ammonium compound.
- (13) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the galactomannan decomposition product which is 5-20cps when the viscosity of 10% water solutions measures by 25 degrees C and 30rpm using a Brookfield viscometer with the cation compound.
- (14) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the guar gum decomposition product which is 5-20cps when the viscosity of 10% water solutions measures by 25 degrees C and 30rpm using a Brookfield viscometer with the cation compound.
- [0033] (15) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the locust-bean-gum decomposition product which is 5-20cps when the viscosity of 10% water solutions measures by 25 degrees C and 30rpm using a Brookfield viscometer with the cation compound.
- (16) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the galactomannan enzyme decomposition product which is 5-20cps when the viscosity of 10% water solutions measures by 25 degrees C and 30rpm using a Brookfield viscometer with the cation compound.
- (17) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the guar gum enzyme decomposition product which is 5-20cps when the viscosity of 10% water solutions measures by 25 degrees C and 30rpm using a Brookfield viscometer with the cation compound.
- [0034] (18) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the locust-bean-gum enzyme decomposition product which is 5-20cps when the viscosity of 10% water solutions measures by 25 degrees C and 30rpm using a Brookfield viscometer with the cation compound.
- (19) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the galactomannan decomposition product which is 5-20cps when the viscosity of 10% water solutions measures by 25 degrees C and 30rpm using a Brookfield viscometer with the 4th class ammonium compound.
- (20) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the guar gum decomposition product which is 5-20cps when the viscosity of 10% water solutions measures by 25 degrees C and 30rpm using a Brookfield viscometer with the 4th class ammonium compound.
- (21) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the locust-bean-gum decomposition product which is 5-20cps when the viscosity of 10% water solutions measures by 25 degrees C and 30rpm using a Brookfield viscometer with the 4th class ammonium compound.
- [0035] (22) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the galactomannan enzyme decomposition product which is 5-20cps when the viscosity of 10% water solutions measures by 25 degrees C and 30rpm using a Brookfield viscometer with the 4th class ammonium compound.
- (23) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the guar gum enzyme decomposition product which is 5-20cps when the viscosity of 10% water solutions measures by 25 degrees C and 30rpm using a Brookfield viscometer with the 4th class ammonium compound.
- (24) The cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the locust-bean-gum enzyme decomposition product which is 5-20cps when the viscosity of 10% water solutions measures by 25 degrees C and 30rpm using a Brookfield viscometer with the 4th class ammonium compound.
- [0036] (25) Molecular weight is 4500-35000. Cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the galactomannan decomposition product distributed 80% or more inside with the cation compound. (26) Molecular weight is 4500-35000. Cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the guar

- gum decomposition product distributed 80% or more inside with the cation compound.
- (27) Molecular weight is 4500-35000. Cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the locust-bean-gum decomposition product with which 80% or more is distributed inside with the cation compound.
- (28) Molecular weight is 4500-35000. Cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the galactomannan enzyme decomposition product with which 80% or more is distributed inside with the cation compound.
- (29) Molecular weight is 4500-35000. Cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the guar gum enzyme decomposition product with which 80% or more is distributed inside with the cation compound.
- [0037] (30) Molecular weight is 4500-35000. Cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the locust-bean-gum enzyme decomposition product with which 80% or more is distributed inside with the cation compound.
- (31) Molecular weight is 4500-35000. Cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the galactomannan decomposition product with which 80% or more is distributed inside with the 4th class ammonium compound.
- (32) Molecular weight is 4500-35000. Cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the guar gum decomposition product with which 80% or more is distributed inside with the 4th class ammonium compound.
- (33) Molecular weight is 4500-35000. Cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the locust-bean-gum decomposition product with which 80% or more is distributed inside with the 4th class ammonium compound.
- (34) Molecular weight is 4500-35000. Cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the galactomannan enzyme decomposition product with which 80% or more is distributed inside with the 4th class ammonium compound.
- [0038] (35) Molecular weight is 4500-35000. Cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the guar gum enzyme decomposition product with which 80% or more is distributed inside with the 4th class ammonium compound.
- (36) Molecular weight is 4500-35000. Cosmetics raw material which permuted some hydroxyls of the locust-bean-gum enzyme decomposition product with which 80% or more is distributed inside with the 4th class ammonium compound.
- (37) Aforementioned (1) (36) They are the cosmetics containing the cosmetics raw material of a publication either.
- (38) Aforementioned (1) (36) They are the cosmetics for hair containing the cosmetics raw material of a publication either.
- (39) Aforementioned (1) (36) They are the cosmetics for washing containing the cosmetics raw material of a publication either.
- (40) Aforementioned (1) (36) It is a shampoo containing the cosmetics raw material of a publication either.
- (41) Aforementioned (1) (36) It is a rinse containing the cosmetics raw material of a publication either. [0039]

[Effect of the Invention] The cation-ized decomposition galactomannan of this invention is used suitable for the shampoo for hair, a rinse, and various cosmetics, in order that effectiveness, such as merit as smoothness and a comb and the ease of being collected, may be given, it may attach with an unpleasant pan head in that case and there may not be admiration and a feeling of jarring, when it blends with the charge of hair.

[Translation done.]

### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平10-36403

(43)公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所		
CO8B 37/0	00		C08B 3	37/00	J	K		
A61K 7/0	00		A61K	7/00		J		
7/0	75			7/075				
7/0	18			7/08				
7/4	18			7/48				
					請求項の数4	FD (全 9 頁)		
(21)出願番号	特願平8-209149		(71)出願人	0002041	81			
			太陽化学株式会社					
(22)出顧日	平成8年(1996)7月	₹19日	三重県四日市市赤堀新町9番5号					
			(72)発明者					
					9日市市赤堀新町	丁9番5号 太陽化		
				学株式会				
			(72)発明者					
					9日市市赤堀新町	19番5号 太陽化		
				学株式会		TIMENT CO E O I		
				1 PALLEZ	CIT'S 4			

## (54)【発明の名称】 化粧品原料および化粧品

### (57)【要約】

【課題】 従来のカチオン化多糖類は毛髪化粧料を中心とした化粧品類に使用されているが、種類によりべとつき感やパサツキ感といった不快な使用感、使用後感があった。

【解決手段】 特定の分子量を有するガラクトマンナンをカチオン化した素材を用いることにより、上記課題を解決する。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラクトマンナン分解物において、ガラ クトマンナン分子中のヒドロキシル基の一部をカチオン 化合物で置換した化粧品原料。

【請求項2】 ガラクトマンナン分解物の10%水溶液 の粘度が、ブルックフィールド粘度計を用い25℃、3 0 r pmで測定したとき、5~20 c p s であることを 特徴とする請求項1記載の化粧品原料。

【請求項3】 ガラクトマンナン分解物の分子量が4500 ~35000 以内に80%以上分布するように限定分解した 10 ことを特徴とする請求項1または2記載の化粧品原料。

【請求項4】 請求項1~3いずれか記載の化粧品原料 を含有する化粧品。

### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は特定の分子量のガラ クトマンナン分解物のヒドロキシル基の一部をカチオン 化合物で置換(以下カチオン化と略す)した化粧品原料 およびこれを含む化粧品に関するものである。本発明に よれば、毛髪や皮膚に対する親和性がよく、滑らかで良 20 好な使用感、使用後感を与えるカチオン化ガラクトマン ナン分解物を提供することができる。

### [0002]

【従来の技術】従来化粧品原料として天然物及びその誘 導体の使用が一般化され、セルロース、デンプン、グア ーガムといった天然多糖類のカチオン化物が、毛髪化粧 料、シャンプー、リンス、クリーム等に利用されてい る。例えば特開昭47-20635にはカチオン化セル ロース、特開昭60-42763にはカチオン化ヒドロ キシアルキルデンプン、特開平7-17825にはカチ オン化ヒドロキシアルキルガラクトマンナンの化粧品や シャンプーへの利用が報告されている。また、天然多糖 類カチオン化物の中で、塩化 [2-ヒドロキシー3-(トリメチルアンモニオ) プロピル] グアーガムや塩化 [2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアンモニオ)プロ ピル〕ヒドロキシエチルセルロース(以下カチオン化グ アーガム及びカチオン化セルロースと略す)なども、既 にシャンプーや毛髪化粧料に使用されている。しかしな がら、これらをコンディショニングシャンプーや毛髪化 粧料として用いた場合、その仕上がり感は十分に満足の 40 いくものではなかった。例えばカチオン化グアーガム は、しっとり感、ソフト感といったものは付与されるも のの、不快なべとつき感を生じ、これを抑制するために 添加量を減らせばコンディショニング効果が期待できな い状況であった。またカチオン化セルロースは仕上がり 感として乾燥の過程でパサツキ感、キシミ感を生じ、好 ましい髪の感触の点で問題を有するものであった。さら にこれらのカチオン化多糖類は水溶液とした場合粘度が 高く、充分な簡便性を得ることができなかった。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は使用感のすぐ

れた化粧品原料としてカチオン化した分解ガラクトマン ナンおよびこれを使用した化粧品を提供するものであ

### [0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題 を鑑み鋭意研究した結果、良好な仕上がり感を有し、水 溶液の粘度が低く取り扱いの容易な化粧品基剤として、 ガラクトマンナンを分解し、更にグリシジルトリアルキ ルアンモニウム塩または塩化ヒドロキシプロピルトリメ チルアンモニウムエーテル等のカチオン化化合物を反応 させた、カチオン化分解ガラクトマンナンを用いること で上記課題を解決できることを見いだし本発明に至っ た。すなわち本発明はガラクトマンナン分解物において その分子中のヒドロキシル基の一部をカチオン化合物で 置換した化粧品原料及びこれを使用した化粧品に関する ものである。

### [0005]

【発明の実施の形態】本発明のガラクトマンナン分解物 のガラクトマンナンの起源は特に限定するものではない が、植物、微生物由来のものがあげられ、好ましくはロ ーカストビーンガム、タラガムおよびグアーガムといっ た植物由来のものが使用される。なお、これらガラクト マンナンの分子量はローカストビーンガムで約310000、 グアーガムで200000~300000であることが知られている (講談社「総合多糖類科学 下」昭和49年12月1日 発行)。

【0006】このガラクトマンナンは任意の方法で分解 することができる。例えば多糖分解酵素、菌・真菌類を 直接用いた生物化学的分解法、酸、アルカリ等を用いた 化学的分解法あるいは高速撹拌、せん断機を用いた物理 的分解方法などがあげられ、必要に応じて分子量を適当 な範囲に揃えるため、適当な方法で精製される。精製方 法としては例えば限外濾過、逆浸透膜、クロマト等の利 用があげられる。これらの分解法の中で酵素による分解 法は化学的分解法や物理的分解法と比べて分子量が揃う ため、分解後分子量を揃える工程を必要とせず、特に推 奨される方法である。この酵素の種類、起源は特に限定 するものではないが、アスペルギルス属菌やリゾープス 菌等に由来する $\beta$ -マンナナーゼが好ましい。ガラクト マンナン酵素分解物は、酵素の反応時間を変えることに より分子量を変化させることができるが、これをカチオ ン化しシャンプー、リンス等の毛髪用化粧品に配合した 場合、分解後の分子量が大きすぎると不快なべとつき感 を生じ、分子量が小さすぎるとコンディショニング効果 が期待できない。そのため本発明にかかるガラクトマン ナン酵素分解物の分子量が通常4500~35000 の間に全体 の50%以上、好ましくは8000~24000 に全体の50% 以上、更に好ましくは80%以上が分布していることが 50 望ましい。この分子量はゲル濾過型のカラムを備えた高

速液体クロマトグラフィーで測定できる。例えば市販の 分子量の明らかな多糖を標準物質として、分子量と流出 時間の関係を求め、同条件でガラクトマンナン分解物を 分析すれば、その分子量を容易に測定することができ る。

【0007】また、該分子量を含有する該多糖類を溶解 した10%水溶液の粘度は、ブルックフィールド粘度計 を用い、25℃において、30rpmで測定したとき5 ~20cpsであるものが好ましい。このような方法で 分解されたガラクトマンナン分解物は公知の方法に従っ てカチオン化することができる。例えば、アルカリ触媒 存在下で分解ガラクトマンナン乾燥物または水性あるい はアルコール性の溶解、懸濁液にカチオン化化合物を加 えて加熱反応させ、反応終了後中和することにより行う ことができる。本発明のカチオン化化合物とはガラクト マンナン分解物のヒドロキシル基と置換反応することに より、生成物を電気的に陽性にすることのできる化合物 を指し、その種類は特に限定するものではないが、好ま しくはグリシジルトリアルキルアンモニウム塩および3

\* ウム塩、例えばグリシジルトリメチルアンモニウムクロ リド、グリシジルトリエチルアンモニウムクロリド、グ リシジルトリプロピルアンモニウムクロリド、グリシジ ルエチルジメチルアンモニウムクロリド、グリシジルジ エチルメチルアンモニウムクロリドおよびこれらに対応 する臭化物、ヨウ化物や3ークロロー2ーヒドロキシプ ロピルトリメチルアンモニウムクロリド、3-クロロー 2-ヒドロキシプロピルトリエチルアンモニウムクロリ ド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリエチルア ンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロ ピルトリプロピルアンモニウムクロリド、3-クロロー 2-ヒドロキシプロピルエチルジメチルアンモニウムク ロリドおよびこれらに対応する臭化物、ヨウ化物の他、 イミダゾリン環を持つ化合物のハロゲン化物等の4級ア ンモニウム化合物があげられる。これらのカチオン化化 合物を導入したカチオン化分解ガラクトマンナンの構造 の一部を例示すると、

[0008] 【化1】

【0010】(式中のR1、R2、R3は水素原子、炭 素数1~3のアルキル基またはベンジル基、R4は水素 原子またはヒドロキシル基であり、X は陰イオンであ る)となるが、これに限定するものではない。カチオン 化反応によって導入される窒素の含有率は、0.2重量 %未満ではこれを化粧料に配合した場合皮膚や毛髪への 親和性が低くなり、効果が発揮されない。また5重量% を越えるとべとつき感が生じ、不快感を与える。窒素含 有率の好ましい範囲はガラクトマンナン分解物に対し 0. 5~3. 0重量%である。この窒素含有量はケルダ ール法、セミミクロケルダール法といった測定法で定量

の時使用する酸により式1または式2の陰イオンの種類 が変わる。この酸は特に限定しないが、通常塩酸を用い るためカチオン化分解ガラクトマンナンは塩化物となる が硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸の他、酢酸、クエン酸 等の有機酸の使用も可能であり、その場合式1または式 2の陰イオンは硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオ ン、酢酸イオン、クエン酸イオン等になる。このカチオ ン化分解ガラクトマンナンの使用方法は特に限定されな いが、公知の処方の毛髪化粧料、皮膚化粧料等に配合さ れ、好ましくはシャンプー、リンス、クレンジングクリ ーム、クレンジングジェル等に利用される。本発明の化 できる。カチオン化反応後、引き続き中和を行うが、こ 50 粧品基剤を用いる化粧料中の他の成分は特に限定されな

い。例えば、通常の化粧品用担体、希釈剤、または界面 活性剤、中・長鎖脂肪酸エステル、炭化水素等の油性 物、タンパク質やその加水分解物、ラノリン等の基剤、 脂質、香料、紫外線吸収剤、保湿剤、ハイドロトロー プ、保存料、抗酸化剤等が使用できる。また、ビタミン 類や他の栄養学的または医薬的に有効な成分を添加して もよい。

【0011】本発明の化粧品基剤の配合量は、用途等に 応じて異なるが通常0.1~10重量%の範囲で好適に 用いられる。0.1重量%未満では効果が十分に発揮さ れず、10重量%を越えると好ましくない感触となる場 合がある。化粧品に配合されたカチオン化分解ガラクト マンナンは例えば次の方法で分析できる。該当化粧品を 水に分散させ、ジエチルエーテル等の有機溶剤で分画し て油性成分を除去し、水層をゲル濾過型のクロマトグラ フィーに付し、分子量5000~5000の画分を得 る。これを減圧下濃縮後残分に水を加えて適当に希釈 し、メチレンブルー粉末とクロロホルムを加えて浸透す る時、色素はクロロホルム層へ移行することによりカチ オン化分解ガラクトマンナンの存在が確認できる。次に 実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明 はこれらに限定されるものではない。

#### [0012]

# 【実施例】

#### 実施例1

水900部にクエン酸を加えてpHを3.0に調整し た。これにアスペルギルス属由来のガラクトマンナナー ゼ0. 2部とグアーガム粉末100部を添加混合して4 0~45℃で24時間酵素を作用させた。反応後90 ℃、15分間加熱して酵素を失活させた。濾過分離して 不溶物を除去して得られた透明な溶液を減圧濃縮したの ち(固形分20%)噴霧乾燥したところグアーガム酵素 分解物の白色粉末65部が得られた。酵素重量法に従う 水溶性食物繊維含有量は90%であった。また、ブルッ クフィールド粘度計を用い、25℃、30rpmの条件\*

\*でグアーガム酵素分解物10%水溶液の粘度を測定した 結果、16cpsであった。更に、水を移動層とし、カ ラムにG3000PWX(東ソー)を用いて高速液体クロマトグ ラフィーで測定したところ、グアーガム酵素分解物の分 子量は8800~22000 の範囲に82%が包含されていた。 このとき分子量の標準として、アミロース Ex-1 (分 子量2900、生化学工業株式会社)、アミロースEx-3 (分子量 16000、同)、デキストランT40 (分子量 4 0000、ファルマシア社)を用いて流出時間-分子量曲線 を作成し、グアーガム酵素分解物の流出時間から分子量 10 範囲を求めた。なお、分解前のグアーガムの分子量は平 均分子量200000~300000であることが知られている(講 談社「総合多糖類科学 下」昭和49年12月1日発行)。 【0013】実施例2

撹拌装置を備えた500mlの四ツロフラスコに、水2 5%を含有するメタノール150部を入れ、撹拌しなが ら実施例1で得られたグアーガム酵素分解物70部を徐 々に加えた。更に水酸化ナトリウム3gを加えて50℃ まで加温し、ここへ30部の水に溶解したグリシジルト リメチルアンモニウムクロリド30部を徐々に加え、更 に50℃で6時間反応させた。反応後10%塩酸で中和 し、濾過後減圧乾燥して溶媒を除去し、本発明品である カチオン化分解グアーガム105部を得た。このカチオ ン化グアーガムの窒素含有量をセミミクロケルダール法 で測定したところ窒素含有率は2.2%であった。 実施例3

実施例1および2に準じ、グアーガムの酵素分解時間、 カチオン化化合物の付加モル数を変えることにより、分 子量および窒素含有率の異なるカチオン化分解グアーガ ムを合成した。その結果を表1に示す。なお、分子量は 実施例1に準じて高速液体クロマトグラフィー分析を行 い、主となる成分を中心に成分の80%以上が含まれる 分子量の範囲で示した。

[0014] 【表1】

資料Na	分 子 蛗	窒素量(w/w%)
1	44,800 ~ 70,400	1. 7
2	8, 800 ~ 21, 600	0. 3
3	8. 800 ~ 21. 600	0. 7
4	8. 800 ~ 21. 600	2. 2
5	8, 800 ~ 21, 600	4. 3
6	4.800 ~ 17.800	2. 0
7	200 ~ 6.400	1. 8

【0015】実施例4

販のカチオン化セルロース(窒素量1.8%、ローヌプ 実施例3で得られたカチオン化分解グアーガムおよび市 50 ーラン社製)、カチオン化グアーガム(窒素量1.5

8

%、ローヌプーラン社製)を用いて表2の配合割合のシ \* [0016] ャンプーを調製した。 【表2】

	Α	В	С	D
ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	1 0	10	10	10
ラウリン酸トリエタノールアミン	5	5	5	5
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	2	2	2	2
実施例3で得られたカチオン化分解グアーガム	1	0	0	0
カチオン化セルロース	0	1	0	0
カチオン化グアーガム	0	0	1	0
エデト酸ジナトリウム	0.1	0.1	0.1	0. 1
香料, 着色料	(少量)	(少量)	(少量)	(少量)
精製水	全100	全100	全100	全100

【0017】なお、試料Aについては実施例3で得られ たカチオン化分解グアーガム7種を用い、A-1~A-7 (数字は表 1 の資料 No. に対応) の 7 種のシャンプ ーを調製した。

実施例5

実施例4で得られたシャンプー10種を10名の女性に 使用してもらい、使用中の泡立ち、滑らかさ、すすぎや※

※すさ、使用後の滑らかさ、べとつきのなさ、くし通りの よさ、つやの各項目について良好を5点、不良を1点と した5段階で評価を行った。この結果を集計し平均した 20 値を表3に示す。

[0018]

【表3】

	A -	1	A – 2		<b>A</b> –	3	A	4	A	5	A	6	A - 7	В	С	D
使用中				T											,	
泡立ち	3.	9	3. 8		4.	8	4.	9	3.	7	4.	6	1.8	4. 1	4. 2	1. 2
滑らかさ	2.	7	2. 8		4.	7	4.	8	4.	4	4.	5	1. 9	2. 8	3. 0	1.4
すすぎやすさ	1.	9	4. 2		4.	8	4.	7	2.	8	4.	9	4. 0	1. 5	2. 3	2. 8
使用後				†												
滑らかさ	3.	8	1. 8		3.	6	4.	5	3.	9	2.	8	2. 9	1. 6	3. 5	1. 2
べとつきのなさ	1.	8	3. 5		3.	7	4.	4	3.	8	3.	6	3. 2	4. 3	2. 2	3.4
くし通りのよさ	3.	4	2. 8		4.	7	4.	9	3.	6	4.	7	1. 5	2. 0	4. 2	1.6
つや	1.	9	1. 6		3.	6	4.	9	3.	4	3.	5	1.4	1. 4	1. 7	1. 1
総合評価	Δ		0		0		0		С	)	@	)	×	Δ	Δ	×

◎:極めて良好 ○:良好 △:やや不良 ×:不良

【0019】第3表より、本発明品であるカチオン化分 従来のカチオン化多糖類に比べ好ましいものであること は明白である。

実施例6

実施例3で得られたカチオン化分解グアーガムおよび市

販のカチオン化セルロース(窒素量1.8%、ローヌプ 解グアーガムは良好な使用感を与え、また仕上がり感も 40 ーラン社製)、カチオン化グアーガム(窒素量1.5 %、ローヌプーラン社製)を用いて下記の配合割合のク リームリンスを調製した。

[0020]

【表4】

	A	В	С	D
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	3. 0	3. 0	3. 0	3. 0
塩化ジステアリルジメチルアンモニウム	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0
ベヘニルアルコール	2.5	2. 5	2. 5	2. 5
2-オクチルドデカノール	1.0	1.0	1. 0	1. 0
ポリオキシエチレン(2) オレイルエーテル	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0
シリコンオイル	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
実施例3で得られたカチオン化分解グアーガム*	2. 0	0	0	0
カチオン化セルロース *	0	2. 0	0	0
カチオン化グアーガム *	0	0	2. 0	o
1, 3-プチレングリコール	3. 0	3.0	3. 0	3. 0
香料,着色料	(少量)	(少量)	(少量)	(少量)
精 製 水	全100	全100	全100	全100

\*10%溶液

【0021】なお、試料Aについては実施例3で得られたカチオン化分解グアーガム7種を用い、 $A-1\sim A-7$ (数字は表1の資料No.に対応)の7種のクリームリンスを調製した。

実施例7

実施例6で得られたリンス10種を10名の女性に使用\*

\*してもらい、使用後の滑らかさ、べとつきのなさ、くし通りのよさ、まとまりやすさ、つやの各項目について良好を5点、不良を1点とした5段階で評価を行った。この結果を集計し平均した値を表5に示す。

[0022]

【表5】

	A-1	A – 2	A – 3	A – 4	A — 5	A – 6	A – 7	В	С	D
滑らかさ	3. 5	4. 2	4. 9	4. 8	4. 9	3. 6	2. 4	2. 4	4. 0	1. 0
べとつきのなさ	2. 1	3. 7	4. 7	4. 7	2. 8	4. 7	3. 6	3. 8	2. 3	3. 3
くし通りのよさ	3. 0	3. 0	3. 8	4. 7	3. 8	4. 1	3. 4	2. 7	4. 1	1. 5
まとまりやすさっつや	3. 2	3. 0	4. 2	4. 3	3. 7	4. 0	1. 6	3. 3	3. 5	1. 3
	3. 5	3. 4	4. 8	5. 0	3. 6	4. 1	1. 9	4. 2	3. 6	2. 0
総合評価	Δ	0	0	0	0	0	Δ	0	0	×

◎:極めて良好 ○:良好 △:やや不良 ×:不良

【0023】第5表より、本発明品であるカチオン化分解グアーガムは良好な仕上がり感を与えることは明白である。従来のカチオン化セルロースやカチオン化グアーガムはそれぞれ滑らかさ、べとつきの点で劣っており、そのため、総合での評価が下がっていると考えられる。実施例8

水900部にクエン酸を加えてpHを3.0に調整した。これにアスペルギルス属由来のガラクトマンナナーゼ0.2 部とローカストビーンガム粉末100部を添加混合して $40\sim45$ ℃で36時間酵素を作用させた。反応後90℃、15分間加熱して酵素を失活させた。濾過分離して不溶物を除去して得られた透明な溶液を減圧濃縮したのち(固形分20%)噴霧乾燥したところ白色粉末60部が得られた。このローカストビーンガム酵素分解物を実施例1に準じて試験したところ水溶性食物繊維含有量は95%、10%水溶液の粘度18cps、分子量の80% 只会節間は95%。22400であるためな

素分解前のローカストビーンガムの分子量は約310000である事が知られている(講談社「総合多糖類科学 下」 昭和49年12月1日発行)。

### 【0024】実施例9

撹拌装置を備えた500mlの四ツロフラスコに、水25%を含有するメタノール150部を入れ、撹拌しなが6実施例8で得られたローカストビーンガム分解物70部を徐々に加えた。更に水酸化ナトリウム3gを加えて50℃まで加温し、ここへ30部の水に溶解したグリシジルトリメチルアンモニウムクロリド30部を徐々に加え、更に50℃で10時間反応させた。反応後10%塩酸で中和し、濾過後減圧乾燥して溶媒を除去し、カチオン化分解ローカストビーンガム102部を得た。このカチオン化ローカストビーンガムの窒素含有率は2.0%であった。

【0025】実施例10

量の80%包含範囲は9600~22400であった。なお、酵 50 実施例9で得られたカチオン化分解ローカストビーンガ

11

ムおよび市販のカチオン化セルロース(窒素量1.8 %、ローヌプーラン社製)、カチオン化グアーガム(窒 素量1.5%、ローヌプーラン社製)を用いて下記の配\* \* 合割合のクレンジングクリームを調製した。

[0026]

【表6】

	A	В	С	D
サラシミツロウ	3	3	3	3
流動パラフィン	5 0	5 0	50	5 0
ワセリン	15	15	15	15
ソルビタンセスキオレート	4	4	4	4
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート	1	1	1	1
実施例 9 で得られた	I	0	0	0
カチオン化分解ローカストビーンガム	]			
カチオン化セルロース	0	ı	. 0	0
カチオン化グアーガム	0	0	1	0
香料. 着色料	(少量)	(少量)	(少量)	(少量)
粉製水	全100	全100	全100	全100

### 【0027】実施例11

実施例10で得られたクレンジングクリーム4種を7名 の女性に使用してもらい、洗い落としやすさ、べとつき のなさ、使用後の潤い感の各項目について良好を5点、※20

※不良を1点とした5段階で評価を行った。この結果を集 計し平均した値を表7に示す。

[0028]

【表7】

	A	В	С	D	
洗い落としやすさ べとつきのなさ 滑らかさ 使用後の潤い感	4. 5 4. 4 4. 9 4. 6	3. 2 2. 8 2. 7 3. 1	1. 8 1. 5 4. 8 4. 1	3. 6 4. 0 1. 1 1. 1	
総合評価	0	Δ	0	×	

◎:極めて良好 ○:良好 △:やや不良 ×:不良

【0029】第7表より、カチオン化分解ローカストビ ーンガムが皮膚に対して好ましい感触を与えることは明 白である。

【0030】本発明の実施の様態ならびに目的生成物を あげれば以下の通りである。

- (1) ガラクトマンナン分解物において、その中のヒド ロキシル基の一部をカチオン化合物で置換した化粧品原 料。
- (2) グアーガム分解物のヒドロキシル基の一部をカチ オン化合物で置換した化粧品原料。
- (3) ローカストビーンガム分解物のヒドロキシル基の 一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。
- (4) ガラクトマンナン酵素分解物のヒドロキシル基の 一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。

【0031】(5)グアーガム酵素分解物のヒドロキシ ル基の一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。

- (6) ローカストビーンガム酵素分解物のヒドロキシル 基の一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。
- (7) ガラクトマンナン分解物のヒドロキシル基の一部 を4級アンモニウム化合物で置換した化粧品原料。

- (8) グアーガム分解物のヒドロキシル基の一部を 4級 アンモニウム化合物で置換した化粧品原料。
- (9) ローカストビーンガム分解物のヒドロキシル基の 一部を4級アンモニウム化合物で置換した化粧品原料。 【0032】(10)ガラクトマンナン酵素分解物のヒ ドロキシル基の一部を4級アンモニウム化合物で置換し た化粧品原料。
- (11) グアーガム酵素分解物のヒドロキシル基の一部 を 4級アンモニウム化合物で置換した化粧品原料。
- 40 (12) ローカストビーンガム酵素分解物のヒドロキシ ル基の一部を4級アンモニウム化合物で置換した化粧品
  - (13) 10%水溶液の粘度がブルックフィールド粘度 計を用い、25℃、30rpmで測定したとき5~20 c p s であるガラクトマンナン分解物のヒドロキシル基 の一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。
- (14) 10%水溶液の粘度がブルックフィールド粘度 計を用い、25℃、30rpmで測定したとき5~20 c p s であるグアーガム分解物のヒドロキシル基の一部 50 をカチオン化合物で置換した化粧品原料。

【0033】(15)10%水溶液の粘度がブルックフィールド粘度計を用い、25℃、30rpmで測定したとき5~20cpsであるローカストビーンガム分解物のヒドロキシル基の一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。

(16)10%水溶液の粘度がブルックフィールド粘度 計を用い、25℃、30rpmで測定したとき5~20 cpsであるガラクトマンナン酵素分解物のヒドロキシ ル基の一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。

(17) 10%水溶液の粘度がブルックフィールド粘度 10 計を用い、25℃、30 r p m で測定したとき5~20 c p s であるグアーガム酵素分解物のヒドロキシル基の一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。

【0034】(18)10%水溶液の粘度がブルックフィールド粘度計を用い、25℃、30rpmで測定したとき5~20cpsであるローカストビーンガム酵素分解物のヒドロキシル基の一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。

(19) 10%水溶液の粘度がブルックフィールド粘度 計を用い、25  $\mathbb{C}$ 、30  $\mathbb{C}$   $\mathbb{C}$ 

(20) 10%水溶液の粘度がブルックフィールド粘度計を用い、25%、30rpmで測定したとき $5\sim20cps$ であるグアーガム分解物のヒドロキシル基の一部を4級アンモニウム化合物で置換した化粧品原料。

(21)10%水溶液の粘度がブルックフィールド粘度 計を用い、25℃、30rpmで測定したとき5~20 cpsであるローカストビーンガム分解物のヒドロキシ ル基の一部を4級アンモニウム化合物で置換した化粧品 原料。

【0035】(22)10%水溶液の粘度がブルックフィールド粘度計を用い、25 $^{\circ}$ 、30 $^{\circ}$  r pmで測定したとき5 $^{\circ}$ 20 $^{\circ}$  r ps であるガラクトマンナン酵素分解物のヒドロキシル基の一部を4級アンモニウム化合物で置換した化粧品原料。

(23) 10%水溶液の粘度がブルックフィールド粘度 計を用い、25℃、30rpmで測定したとき5~20 cpsであるグアーガム酵素分解物のヒドロキシル基の 40 一部を4級アンモニウム化合物で置換した化粧品原料。

(24)10%水溶液の粘度がブルックフィールド粘度 計を用い、25℃、30rpmで測定したとき5~20 cpsであるローカストビーンガム酵素分解物のヒドロ キシル基の一部を4級アンモニウム化合物で置換した化 粧品原料。

【0036】(25)分子量が4500~35000内に80%以上分布しているガラクトマンナン分解物のヒドロキシル基の一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。

(26)分子量が4500~35000内に80%以上分布して 50 なべとつき感、きしみ感が無いため、毛髪用シャンプ

14

いるグアーガム分解物のヒドロキシル基の一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。

(27)分子量が4500~35000 内に80%以上が分布しているローカストビーンガム分解物のヒドロキシル基の一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。

(28)分子量が4500~35000 内に80%以上が分布しているガラクトマンナン酵素分解物のヒドロキシル基の一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。

(29)分子量が4500~35000 内に80%以上が分布しているグアーガム酵素分解物のヒドロキシル基の一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。

【0037】(30)分子量が4500~35000内に80%以上が分布しているローカストビーンガム酵素分解物のヒドロキシル基の一部をカチオン化合物で置換した化粧品原料。

(31)分子量が4500~35000 内に80%以上が分布しているガラクトマンナン分解物のヒドロキシル基の一部を4級アンモニウム化合物で置換した化粧品原料。

(32)分子量が4500~35000 内に80%以上が分布しているグアーガム分解物のヒドロキシル基の一部を4級アンモニウム化合物で置換した化粧品原料。

(33)分子量が4500~35000 内に80%以上が分布しているローカストビーンガム分解物のヒドロキシル基の一部を4級アンモニウム化合物で置換した化粧品原料。

(34)分子量が4500~35000 内に80%以上が分布しているガラクトマンナン酵素分解物のヒドロキシル基の一部を4級アンモニウム化合物で置換した化粧品原料。

【0038】(35)分子量が4500~35000内に80% 以上が分布しているグアーガム酵素分解物のヒドロキシ ル基の一部を4級アンモニウム化合物で置換した化粧品 原料。

(36)分子量が4500~35000 内に80%以上が分布しているローカストビーンガム酵素分解物のヒドロキシル基の一部を4級アンモニウム化合物で置換した化粧品原料。

(37) 前記(1)~(36) いずれか記載の化粧品原料を含有する化粧品。

(38)前記(1)~(36)いずれか記載の化粧品原料を含有する毛髪用化粧品。

(39)前記(1)~(36)いずれか記載の化粧品原料を含有する洗浄用化粧品。

(40) 前記(1)~(36) いずれか記載の化粧品原料を含有するシャンプー。

(41)前記(1)~(36)いずれか記載の化粧品原料を含有するリンス。

[0039]

【発明の効果】本発明のカチオン化分解ガラクトマンナンは毛髪料に配合した場合、滑らかさ、くし通りのよさ、まとまりやすさといった効果を付与し、その際不快ながとつき感。ましれ感が無いため、毛髪用シャンプ

15

ー、リンスおよび各種化粧品に好適に用いられる。

16